

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-149060

Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
7265-2H

⑫ 公開 昭和58年(1983)9月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑬ 電子写真用トナー

⑭ 特 願 昭57-32934  
⑮ 出 願 昭57(1982)3月2日  
⑯ 発 明 者 幕田善広

⑰ 出 願 人 藤沢市大庭3910  
日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目6  
番1号

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真用トナー

## 2. 特許請求の範囲

結着樹脂としてノルボルネン系重合体を含有する樹脂混合物を用いることを特徴とする電子写真用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真における静電潜像を現像するためのトナーに関する。

従来、電子写真法としては多くの方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用した感光体上に一定の帯電を付与し、複写する画像の光線を感光体に照射し、静電潜像を形成する。この静電潜像を現像剤で現像し、可視化し、必要に応じて紙などの転写シート上に転写し、その後加熱定着するのが一般的である。更に絶縁層上に直接電荷を付与して静電潜像を形成し、現像する電記露法も知られている。

静電潜像を現像するための現像剤としてはトナーと呼ばれる着色粉末とキャリアーと呼ばれる鉄粉、ガラス玉等との混合物が使用される。

トナーは一般に結着樹脂と着色剤の混合物を微粉砕したものが使用されるが、結着樹脂としては一般に天然あるいは合成の樹脂が用いられ、例えばフェノール樹脂、変性ロジン、クマロン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリステレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂等が単独であるいは二種類以上の混合物として使用されている。又、着色剤としてはカーボンブラック、有機顔料、染料、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ベンガラ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )等が多く使用されている。

これらの結着樹脂と着色剤を溶解し、濃縮し、冷却後ハンマーミル等で微粉砕し、次いで微粉化した後5 $\mu\text{m}$ から40 $\mu\text{m}$ 程度の粒子サイズに分級し電子写真用トナーとしている。

こうしたトナーで現像されたトナー像を紙に定着する方法としてはヒートチャンバー方式、熱

ローラー方式等がある。ヒートチャンバー方式は融着率に問題があつて最近ではその高効率化ともない使用されなくなつてきた。一方、高効率に対応し得る定着方式として熱ローラー方式が一般に用いられるようになつてきた。

熱ローラー定着とは、トナー像を支持している紙等の転写シートと加熱された一對のローラー間に通し、熱と圧力によつて粉末トナー像を融着定着する方式である。しかしながら、この方式はトナー像がローラーに接触する際、トナー像の一部がローラー表面に付着するといういわゆるオフセット現象を起こしやすいため、従来、これらのローラー表面にシリコンオイル等の離型性液体を供給し効果を上げてきた。しかしながら、この場合には離型性液体を常に一定量供給する装置が必要であり、又装置も複雑である。しかもオイル漏れや加熱による臭気の発生といった問題も生じがらである。そこで最近では離型性液体を使用せずに熱ローラー定着を行う方法が検討されている。例えば特開49-42354号等の如く、離型性物質

の添加による方法、あるいは特開49-101031号の如く融着樹脂の添加による方法、あるいは特開50-68141号の如くゴム状物質の添加による方法等がある。

しかしながら本発明者が種々検討したところ、離型性物質を添加すると感光板表面に離型性物質による膜が形成されるといういわゆるフィルムインク現象が起るため、カブリや画質の問題が生じる。又融着樹脂を添加させると粉砕性が悪くなり、かつ着色剤、特に融着樹脂との相溶性の悪い染料の分散が問題となり易く、帯電安定性に影響を与え、画像の濃度変化あるいはカブリ等の問題を起こし易い。又ゴム状物質を添加すると貯蔵中に結集を起こし易く、流動性に問題を生じる。このように従来の方法をそれぞれ単独に採用しても効果が小さいため、二つ以上の組み合わせが実用に供されているのが実情であるが、この結果オフセット性の改良はできても別な種々の問題を抱えることになる。したがつて、他のトナー物性を損なうことのない改良されたトナーの開発が待たれている。

本発明の目的は上記の欠点を改良したトナー、即ち離型性液体を供給しない定着ローラーを使用した場合でもトナーのオフセット現象を発生させずに効果良く、良好な熱ローラー定着を行うことが出来る電子写真用トナーを提供することにある。

本発明のこの目的は、融着樹脂としてノルボルネン系重合体を含有する樹脂混合物を用いたトナーにより達成される。

本発明において融着樹脂としてノルボルネン系重合体と混合される相手の樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられるが、ノルボルネン系重合体との相溶性の点からは特にスチレン系樹脂が好ましい。

このスチレン系樹脂はスチレンの単独重合体でも良いし、又他のビニル単量体とスチレンとの共重合体（スチレン含量は通常25重量%以上）でも良い。スチレンとの共重合体を形成するための

単量体としては、オレフィン、ヘロゲン化ビニル、ビニルエステル、不飽和カルボン酸（エステル、無水物）、グリシジル化合物、ビニルエーテル、ビニルケトン、γ-ビニル化合物、ジエン、ニトリル、2個以上のビニル基含有化合物などがある。

本発明において使用されるノルボルネン系重合体はビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2および/またはこの開環体を通常の方法（例えば特開47-35800号記載の方法）により開環重合あるいは共重合することにより得られる重合体であり、使用される単量体としてはビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2；メチル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2、エチル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2等のアルキル-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2系単量体；メトキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2、エトキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2等のアルコキシ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2系単量体；シアノ-5-ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2；ビシクロ(2.2.1)ヘプタン-2-5カルボン酸エス

アモルファス体；ビシクロ(2,2,1)ヘプタン-2-5,6-ジカルボキシ酸のジエステル系単量体等およびこれらの混合物が挙げられる。代表的混合物としてはビシクロ(2,2,1)ヘプタン-2の開環重合体であるポリノルボルネンが挙げられる。

かかるノルボルネン系重合体は一般のトナー用樹脂の樹脂結度の点、特性及び溶解時の粘着性挙動と異なり、例えば、エポキシ樹脂と比較すれば樹脂原料の割合が少なく、又樹脂物の粘着性が少ない。こうしたノルボルネン系重合体を樹脂樹脂中に混合することによりトナーの定着温度域に於ける耐オフセット性を大幅に向上させることができる。即ち定着時のローラーに対するトナーの粘着力よりトナー自身の凝集力が大きくなるためトナーのローラーへの付着は起きにくくなる。

かかるノルボルネン系重合体の添加量はその種類及び分子量並びにトナーとしてのオフセット性および粉砕性等により適宜決定されるが、通常はトナーとしての特性を失うことなくオフセット規

準を越えさくする又は全樹脂樹脂中少なくとも0.1重量部、好ましくは0.5重量部の添加が必要である。又全樹脂樹脂中より重量部を越え、オフセット現象が起きる温度が高くなり、定着温度として与えられる再溶解温度を越えるため添加の意味がなくなるだけでなく、粉砕粉砕性が悪くなる。

又ノルボルネン系重合体の分子量は通常は耐オフセット性の点から重量平均で1000~5000,000好ましくは5000~2000,000である。なお粉砕性の点からはゲル量は少ない方が好ましい。

本発明のトナーは適当な着色剤、即ち顔料または染料で着色されていることが望ましい。トナー着色剤は公知であり、たとえばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリン系、カルコオイルブルー、クロム黄、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、メチレンブルー塩化物、モナストラル、マラカイトグリーン硫酸塩、ランプブラック、ローゼンベンガル、モナストラルレッド、スダンブラックB、スピロンブラックTOH及び

これらの混合物がある。顔料または染料はトナーが記録用部材上に明確な可視像を形成するようにトナーを高濃度に着色するのに十分な濃度でトナー中に存在させ得る。

本発明のトナーは更に高線分散性及び粉砕性の向上のためのその他の添加剤を含有することができる。

高線分散性を向上させるための添加剤としては、たとえばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、リノール酸、リシノール酸、またはカプリル酸などの高級脂肪酸の塩類、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウムなどの金属塩、炭素原子数20以上を有する高級脂肪酸類、天然あるいは合成のパラフィン酸、脂肪酸エステル類もしくはその部分けん化物類、エチレンビスステアロイルアミドなどのアルキレンビス脂肪酸アミド類たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどの低分子量ポリアルキレン類などを挙げることができる。これらの化合物はその1種あるいは2種以上を適宜組合せてトナー中に含有せしめら

れる。これらの化合物のトナーに対する添加量は一般にトナーの樹脂成分100重量部当たり0から5重量部、好ましくは2から10重量部である。

同様に、たとえばジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジヒドロアビエチルフタレート、ジエトキシエチルフタレート、ジメチルシクロブタレートなどの0-フタル酸またはp-フタル酸エステル類、たとえばトリエチレンジリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート、サツカロースベンゾエート、グリセリルトリベンゾエートなどの安息香酸エステル類、トリシクロヘキシルシクロブタレート、たとえばp-トリルエンスルホンアミド、m-トリシクロヘキシルp-トリルエンスルホンアミドなどのスルホンアミド類、トリフェニルホスフェート、その他塩基化パラフィン、塩基化ポリフェニル、ポリエチレンジリコール、たとえばナフテン系オイル、パラフィン系オイル、芳香族系オイル、シリコン系オイルなどの炭化水素油も高線分散性向上剤

として添加できる。これら化合物のトナーに対する添加量は、一般にトナーの樹脂成分100重量部あたり0から50重量部、好ましくは5から40重量部添加できる。

特性を向上させるための添加剤としては炭素ロジンまたは合成ロジンが使用できる。これら化合物トナーに対する添加量は一般にトナーの樹脂成分100重量部あたり0から50重量部、好ましくは5から20重量部である。

本発明の電子写真用トナーは、特に定着ローラーへのオフセット現象を発生させない優れたトナーであるが、さらに帯電性、分散性が良好であり、定着面は鮮明でカブリが少なく、かつ長期間にわたって感光板へのフィルムリングの発生がない等の効果をも併せ発揮するものである。

次に本発明を実施例により説明する。なお、実施例中の部及び％はすべて重量基準である。

#### 実施例 1

ポリスチレン樹脂(エツソ社製、ビコラスティック D-125) 70部、カーボンブラック(ヤ

を融着せしめ定着した。次いで融着したトナー像が定着ローラー表面に転移し、オフセット現象が生じるかどうかを調べるため、それぞれの定着操作を行った後、トナー像を有しない転写紙を前記と同様な条件で定着ローラーに圧接させ、転写紙上にトナーのオフセットにより発生する汚れを観察した。

この結果、比較試料のトナーを用いた場合には転写紙上にトナーのオフセットによる著しい汚れが認められたが、本発明試料のトナーを用いた場合には転写紙上に汚れが全く発生せずトナーのオフセット現象が生じないことが認められた。更にこの定着操作を5000回繰り返し行つた場合も全く同様であつた。

#### 実施例 2

70部のスチレン及び30部の $\alpha$ -ブチルアクリレートよりなる共重合体80部、ポリノルボルネン(UP Chisso社製、ノーソレックス) 20部、カーボンブラック(ヤガボツ社製、リーガル 400R) 8部、合金染料(オリエント化学社

ヤガボツ社製、リーガル 400R) 8部、ポリノルボルネン(UP Chisso社製、ノーソレックス、分子量200万) 30部、合金染料(オリエント化学社製、ボントロン B-31) 2部をボールミルにて24時間予備混合し、ロールミルにて120℃、30分間熔融混練し、冷却後粗粉砕、微粉砕し、約5~25 $\mu$ の粒度を有するトナーを分級し、試料とした。

同様にポリノルボルネンを添加しないでポリスチレン樹脂を100部とした他は全く前記試料と同じ処理をしたトナーを比較試料とした。

これらトナーの10部をそれぞれ約50~80 $\mu$ の平均粒度を有する鉄粉キャリアー90部と混合し、2種の現像剤を作成した。これら現像剤を用い、次に通常の電子写真法によつて静電潜像を形成し、トナー像を転写紙上に転写し、この転写紙の画像面に対して、表面をポリフルオロエチレンコーティングした金属ローラーとシリコンゴムローラーとから成る加熱定着ローラーを200~210℃で圧接させることによつてトナー像

製(ボントロン B-31) 2部をボールミルにて24時間予備混合した後、ロールミルにて120℃で20分間熔融混練した。この混練物はロールへのべたつきがないところから、用いた両重合体は相溶性がよいことが確認された。次いで実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別にポリノルボルネンを加えないでスチレン- $\alpha$ -ブチルアクリレート共重合体を100部とした他は前記と全く同様な操作によつてトナーを作成し、比較試料とした。

これら2種のトナーを用い、定着ローラーとしてシリコンゴムローラーから成るローラーを用い、かつ融着温度を190~200℃とした他は実施例1と同様な操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいオフセット現象が発生することが認められたが、本発明試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

## 実施例 3

エポキシ樹脂(シエル社製、エピコート1004) 10部、ポリノルボルネン(CAF Chemie社製、ノーゾレックス)30部、カーボンブラック(ヤヤボット社製、V400R) 8部、合金染料(オリエント化学社製、ボントロン8-31) 2部を混合し、実施例1と同様に処理し、トナーを作成し、試験とした。別にポリノルボルネン系重合体を加えないでエポキシ樹脂を100部とした他は前記と全く同様な操作によつてトナーを作成し、比較試験とした。

これら2種のトナーを用い、実施例1と同様な操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。この結果、比較試験のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、本発明試験のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

## 実施例 4

ポリエステル樹脂(花王アトラス社製、アトラ

ート20部から成る分子量約20万の共重合体90部、ポリノルボルネン(CAF Chemie社製、ノーゾレックス)10部、カーボンブラック(ヤヤボット社製、リーガル400R) 8部、合金染料(オリエント化学社製、ボントロン8-31) 2部を混合し、実施例1と同様に処理し、トナーを作成し、試験とした。別にポリノルボルネンを加えないでステレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体を100部とした他は前記と全く同様な操作を施し、トナーを作成し、比較試験とした。

これら2種のトナーを用い、実施例1と同様な操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。この結果、比較試験のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、本発明試験のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

## 実施例 6

ステレン95部とブタジエン5部から成る分子

量382部、ポリノルボルネン(CAF Chemie社製、ノーゾレックス) 20部、カーボンブラック(ヤヤボット社製、リーガル400R) 8部、合金染料(オリエント化学社製、ボントロン8-31) 2部を混合して実施例1と同様に処理し、トナーを作成し、試験とした。別にポリノルボルネン系ポリマーを加えないでポリエステル樹脂を100部とした他は前記と全く同様な操作によつてトナーを作成し、比較試験とした。

これら2種のトナーを用い、定着ローラーとしてシリコンゴム製ローラーを用い、かつ融着温度を190~200℃とした他は実施例1と同様な操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試験のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、本発明試験のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

## 実施例 5

ステレン80部と2-エチルヘキシルアクリレ

量30万の共重合体95部、ポリノルボルネン(CAF Chemie社製、ノーゾレックス) 5部、カーボンブラック(ヤヤボット社製、リーガル400R) 8部、合金染料(オリエント化学社製、ボントロン8-31) 2部を混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し、試験とした。別にポリノルボルネン系ポリマーを加えないでステレン-ブタジエン共重合体を100部とした他は前記と全く同様な操作によつてトナーを作成し、比較試験とした。

これら2種のトナーを用い定着ローラーとしてシリコンゴム製ローラーを用い、かつ融着温度を190~200℃として、他は実施例1と同様な操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試験のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、本発明試験のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

特許出願人 日本ゼオン株式会社